

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-283701

(43)Date of publication of application : 08.10.1992

(51)Int.Cl.

G02B 5/20
H04N 9/07

(21)Application number : 03-047860

(71)Applicant : HITACHI LTD
HITACHI DEVICE ENG CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1991

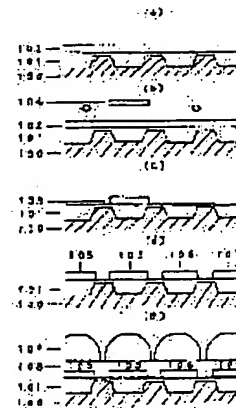
(72)Inventor : SUGIYAMA HISASHI
TANAKA JUN
NATE KAZUO
IZUMI AKIYA
HAMAMOTO TATSUO
NAKANO TOSHIO
ISODA TAKASHI

(54) COLOR FILTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the color filters having a high resolution and high reliability with fewer stages for production relating to a method for forming the color filters and the materials thereof.

CONSTITUTION: The color filters 103, 105, 106, 107 are formed by repeating a film forming stage, exposing stage, developing stage, breathing stage, and heating stage by as much as the number of kinds of colors. Dye-contg. dye materials contg. dye materials, positive photosensitive agents, alkaline-soluble resins, and crosslinking agents are used as the color filter materials in this formation. The color filters having the high resolution and high reliability are produced with the fewer stages for production in this way.



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-283701

(43)公開日 平成4年(1992)10月8日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1	7724-2K		
H 0 4 N 9/07		D 8943-5C		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-47860	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成3年(1991)3月13日	(71)出願人	000233088 日立デバイスエンジニアリング株式会社 千葉県茂原市早野3681番地
		(72)発明者	杉山 寿 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
		(72)発明者	田中 順 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

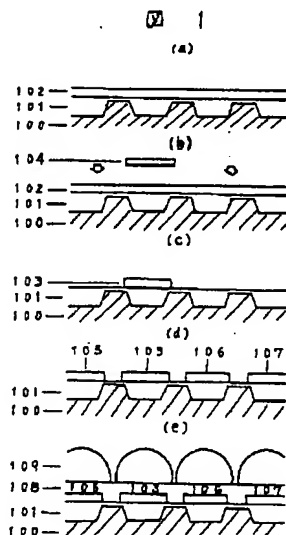
(54)【発明の名称】 カラーフィルタ

(57)【要約】

【目的】本発明はカラーフィルタの形成方法及びその材料に関し、製造工程が少なく、高解像度、高信頼性のカラーフィルタを提供することにある。

【構成】成膜工程、露光工程、現像工程、ブリーシング工程、加熱工程を色の種類の回数だけ繰り返しカラーフィルタを形成する。この形成にはカラーフィルタ材料として、色素剤、ポジ感光剤、アルカリ可溶性樹脂及び架橋剤を含む色素含有色素材料を用いる。

【効果】製造工程が少なく、高解像度、高信頼性のカラーフィルタが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】色素含有感光性材料を成膜する工程と、マスクを通じて露光する工程と、現像する工程と、ブリーチングする工程と、加熱する工程と、以上の工程を少なくとも色の種類の回数だけ繰り返すことを特徴とするカラーフィルタの形成方法。

【請求項2】色素含有感光性材料を成膜する工程と、マスクを通じて露光する工程と、現像する工程と、加熱する工程と、以上の工程を少なくとも色の種類の回数だけ繰り返すことを特徴とするカラーフィルタの形成方法。

【請求項3】色素剤と、感光性アルカリ溶解阻害剤（ポジ形感光剤）と、アルカリ可溶性樹脂と、架橋剤とを含むことを特徴とするカラーフィルタ材料。

【請求項4】色素剤と、感光性アルカリ溶解阻害剤（ポジ形感光剤）と、アルカリ可溶性樹脂とを含むことを特徴とするカラーフィルタ材料。

【請求項5】上記ポジ形感光剤が α -ナフトキノジアド型であることを特徴とする請求項3記載のカラーフィルタ材料。

【請求項6】上記アルカリ可溶性樹脂が、ヒドロキシステレンを含むポリマー、アクリル酸を含むポリマー、メタアクリル酸を含むポリマー、及び無水マレイン酸のアルコール分解物を含むポリマーから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項3または4記載のカラーフィルタ材料。

【請求項7】上記架橋剤がメラミン誘導体であることを特徴とする請求項3記載のカラーフィルタ材料。

【請求項8】上記カラーフィルタ材料の組成比が、ポジ形感光剤：アルカリ可溶性樹脂＝10～35：90～65w/w、（ポジ形感光剤＋アルカリ可溶性樹脂）：架橋剤＝100：0.5～2.0w/w、色素剤：（ポジ形感光剤＋アルカリ可溶性樹脂＋架橋剤）＝5～20：100w/wであることを特徴とする請求項3記載のカラーフィルタ材料

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カラー固体撮像素子に使用するカラーフィルタの形成方法及びその材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ビデオカメラ等において使用されるCCD（charge-coupled device）等の固体撮像素子からカラー信号を得るためには、その表面に設けられている受光素子に対応したカラーフィルタを形成する必要がある。そして、このカラーフィルタを形成する方法の一つとして染色法があった。

【0003】以下においてこの染色法を説明する。

【0004】染色法ではCCD等の基板表面には凹凸があるため、最初にPGMA等の、熱硬化性があり、且つ、ポジ形DeepUVレジストにもなる透明材料を塗

布して平坦化を図る。続いて、この上にゼラチン等の蛋白質に重クロム酸アンモニウム等を感光剤として加えた感光性可溶性材料による膜を形成する。そして、この膜に対して、露光、現像処理を行い、カラーフィルタを構成する3色のうちの一色分のパターンを形成し、更にこのパターンに対して一色目の染色を施す。

【0005】この後、この第一色目のカラーフィルタの上から保護膜として、再びPGMA等の薄膜を形成する。

【0006】以上の工程を所望の色の回数だけ、即ち三色カラーフィルタの場合は三回、繰り返すことによりカラーフィルタを形成することができる（第2回フォトファブリケーション技術シンポジウム予稿集、P. 23～27）。

【0007】なお、このようなオンウエーハ方式のカラーフィルタおよびその製造方法に関する文献としてはこの他にも、テレビジョン学会誌37巻7号P553（1983）や、東芝レビュー43巻7号P548（1988）等がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した従来のカラーフィルタおよびその形成方法には以下のような問題があった。

【0009】感光性可溶性材料として使用されるゼラチン等の天然蛋白質と重クロム酸アンモニウム等の組成物は、塗布時に加熱する必要があった。

【0010】ゼラチン等の天然物質を使用しているため、粘性等の品質のパラツキがあり、また、その粘性の温度依存性も大きいため膜厚の制御が困難であった。

【0011】現像時の膨潤が大きいため解像性が低かった。

【0012】各色毎に染色し保護膜を形成するため、製造プロセスが長かった。

【0013】フィルタの積層厚さが大きいため、入射光の散乱や色のにじみを生じる原因となっていた。

【0014】本発明は上記した従来の問題点を解決しうる、カラーフィルタを提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は上記した目的を達成するためになされたもので、色素含有感光性材料を成膜する工程と、マスクを通じて露光する工程と、現像する工程と、ブリーチングする工程と、加熱する工程と、以上の工程を少なくとも色の種類の回数だけ繰り返すカラーフィルタの形成方法が提供される。

【0016】そして、上記カラーフィルタ形成方法におけるカラーフィルタ材料である上記色素含有感光性材料は、色素剤と、感光性アルカリ溶解阻害剤（ポジ形感光剤）と、アルカリ可溶性樹脂と、架橋剤と、を含むことを特徴とする。

【0017】上記ポジ形感光剤とは未露光部においては

アルカリ可溶性樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解を阻害し、露光部においてはアルカリ可溶性樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解を促進もしくは阻害しない感光剤である。なお、この感光剤自身による光吸収がCCD等の用途において問題となる400nm以上の領域にある場合には、バターンニング後の上記ブリーチング処理によりこれを除去する必要がある。しかし、400nm以上の領域において光吸収がなく、また、加熱による着色がない場合は上記ブリーチング処理は必要ない。400nm以上の領域に光吸収があり、且つブリーチング性の良い上記ボジ形感光剤としては、 α -ナフトキノンジアド類が挙げられる。

【0018】上記アルカリ可溶性樹脂は、加熱による着色のない、或いは着色の少ないものがよく、例えば、ヒドロキシステレンを含むポリマー、アクリル酸を含むポリマー、メタアクリル酸を含むポリマー、及び無水マレイン酸のアルコール分解物を含むポリマーから選ばれた一種であることが好ましい。なお、ノラック樹脂等は加熱により共役したキノン構造に変化し着色が大きくなるため適当でない。

【0019】上記色素含有感光性材料は上記ブリーチング処理により、光の照射を受けてボジ形感光剤の架橋剤として機能が低下してしまう。その結果、加熱しても横渡ししにくくなり、レジスト溶剤に溶解してしまう。しかし、別途、上記架橋剤を加えて架橋密度を高めることにより、レジスト溶剤に溶解しないようにすることができ、なお上記架橋剤としてはメラミン誘導体が好ましい。但し、上記ボジ形感光剤の感光性が、照射する光の波長に対して選択性を有しており、上記ブリーチング処理後も、その架橋剤として機能できる場合には、架橋剤を添加する必要はない。

【0020】上記カラーフィルタ材料の組成比が、ボジ形感光剤：アルカリ可溶性樹脂＝10～35：90～65w/w、（ボジ形感光剤＋アルカリ可溶性樹脂）：架橋剤＝100：0.5～2.0w/w、色素剤：（ボジ形感光剤＋アルカリ可溶性樹脂＋架橋剤）＝5～20：100w/wであることが好ましい。

【0021】上記色素剤としては、例えば、シアンには、メチルバイオレットレーキ、ジオキサジンバイオレット、フタロシアニンブルーG、無金属フタロシアニンブルー、アルカリブルーGが挙げられる。また、イエローには、例えば、ファストイエローG、ジスアゾイエローAAA、ジスアゾイエローAAMX、ジスアゾイエローAAOT、ジスアゾイエローAAOA、フラバンスロインイエロー、ジスアゾイエローAAPT、ジスアゾイエローH10G、ジスアゾイエローHR、クロモフタルイエローGR、ファストイエローFGL、ファストイエロー10GX、メチンイエロー、アンスラピリミジンイエロー、イソインドリノンイエローG、イソインドリノイエローR、銅アゾメチンイエロー、ベンズイミダゾ

ンイエローH2G、キノフタロンイエロー、ニッケルジオキシニイエロー、ディスバースファーストイエローG、ディスバースイエロー5Gが挙げられる。マゼンタとしては、例えば、ナフトールカーミンFB、ナフトールレッドBS、ナフトールレッドRN、パーマネントレッド2B（Ca、Mn）、プリリアントカーミン6B、ローダミン6Gレーキ、マダーレーキ、プリリアントカーミンBS、キナクリドンマゼンタ、ナフトールカーミンFBB、ナフトールレッドF5RK、エリスロシンレーキ、ベンズイミダゾロンカーミンHF4C、アリザリンマルーンレーキ、チオインジゴマゼンタ、ビクトリアブルー6Gレーキが挙げられるグリーンとしては、例えば、フタロシアニングリーン、プリリアントグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、ピグメントグリーンB、ニッケルアゾイエロー、フタロシアニングリーン6Y、ディスバースブルーグリーンBが挙げられる。

【0022】

【作用】本発明のカラーフィルタの形成方法およびその材料においては、以下のような利点がある。

【0023】上記カラーフィルタ材料は室温でも粘性の小さい合成樹脂を用いていることにより、塗布時に加熱する必要がない。また合成樹脂は粘性の温度依存性等の点で品質のバラツキが小さいため膜厚の制御が容易となる。

【0024】カラーフィルタ材料に予め色素剤が含有されているため、各色毎に染色する工程を省略することができる。

【0025】カラーフィルタ材料のマトリクスポリマーとして加熱による着色のないもしくは少ないものを使用したことによりカラーフィルタの透明性に関する耐熱信頼性を維持できる。

【0026】架橋剤を添加したことによりバターンニング後の加熱でカラーフィルタが架橋し、既に形成されているカラーフィルタがレジスト溶剤に溶解しない。これにより、ボジ形の感光剤を使用することができ、更に、同一平面上に複数色のカラーフィルタを形成することが可能になり、入射光の散乱や、色のにじみが少なくなる。

【0027】感光性樹脂としてアルカリ現像タイプを使用しているため膨潤が起こらず、解像性が向上する。

【0028】バターンニング後の全面露光によるブリーチングで、ボジ形感光剤の400nm以上の領域での光吸収を除去したため、本発明の感光性材料を用いたカラーフィルタでも透明性を維持できる。

【0029】

【実施例】本発明を適用した例を、図1を用いて説明する。

【0030】図1はカラーフィルタ形成の工程を示した説明図である。

【0031】図1aに示したように、固体撮像素子基板100の上には受光部および走査部等が設けられている

ため、これらを保護するとともにその表面を平坦化するための透明平坦化層101を予め設けておく。

【0032】この透明平坦化層101の上に第1色目の色素含有感光性材料によりフィルタ層102を成膜する。続いて、図1bに示すように、当該色のフィルタに対応したパターンのマスク104を所定の受光部等に対応する位置に配し、該マスク104を通じて露光する。そして、その後、現像およびリンスを行う。その結果、図1cに示すように、該マスク104により光が遮断されていた部分のフィルタ層102だけが残って、所定受光部に対応したカラーフィルタ103として機能する。一方、マスク104がなく光が照射された部分は、フィルタ層102が現像処理により取り除かれて、再び透明平坦化層101の表面が露出する。

【0033】次いで、マスクをしないで全面に光を照射することによりポジ感光剤自身による不要な光吸収をなくす（ブリーチング）。なお、この時カラーフィルタ103の部分にも光が当たると現像処理を行わないため問題はない。この後、カラーフィルタ103に加熱処理を行うことにより該カラーフィルタ103の部分に架橋反応を起こして安定させ、一色目のカラーフィルタが完

*成する。

【0034】更に、フィルタ層102の成膜からブリーチング後の加熱処理に至る上程工程を所望の色数だけ繰り返すことにより、図1dに示したようにカラーフィルタ103とは色の異なるカラーフィルタ105、カラーフィルタ106、カラーフィルタ107を透明平坦化層101上に形成する。

【0035】この場合、前回の工程において形成された色のフィルタ部分は架橋して安定化しているため、後の工程による影響を受けない。なお、この後、形成したカラーフィルタの上に透明保護膜108、マイクロレンズ109を形成しても良い。

【0036】なお、本発明はこれに限定されるものではない。

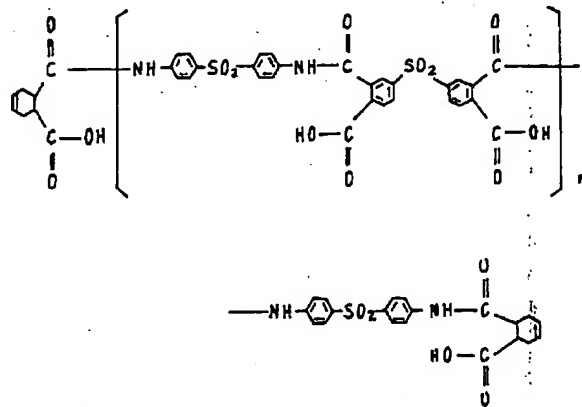
【0037】次により具体的な例を実施例として説明する。

【0038】実施例1

予め固体撮像素子基板100上に、下記化学式で表されるポリイミド前駆体を、

【0039】

【化1】



【0040】2.0μm厚に塗布し、200℃で30分間、続いて280℃で30分間、バークして透明平坦化層101を形成しておく。

【0041】一方、アルカリ可溶性樹脂である、ヒドロキシシステレンとステレンとメタクリル酸エチルとの共重合体（モノマー成分モル比、4:5:1；分子量、1000~15000）と、ポジ感光剤である、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロライドとのエステル体と、から構成されるポジ感光材料（アル

カリ可溶性樹脂：ポジ感光剤=75:25w/w）に、架橋剤としてヘキサメトキシメラミン1wt%を、また各色の色素剤として、それぞれ、シアンにはkey asset Violet BL（日本化薬）を6wt%、イエローにはOriental Yellow G T（東洋インキ）を12wt%、マゼンタにはLionogen Magenta R-F（東洋インキ）を10wt%、グリーンにはSumitane Cyanine Green G（住友化学）を8wt%、分散させた各色のカラーフィルタ材料を調整した。なお、レジ

7
スト溶剤としては、1-アセトキシ-2-エトキシエタンを使用した。

【0042】次いで、透明平坦化層101の上に、第1色目の色素剤として、シアン顔料を分散させたカラーフィルタ材料をフィルタ層102として0.8μm厚にスピン塗布し、90℃で30分間バークした。続いて、専用マスクを通して1線ステッパーで露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像し、純水でリンスした。次に、ブリーチングのためマスク無しの状態で高圧水銀灯により全面露光した。そしてその後、架橋させるため、200℃で30分間バークして、第1色目の、この場合はシアンの、カラーフィルタ103を形成した。

【0043】この後も、イエロー、マゼンタ、グリーンについても同様の工程を繰り返して4色のカラーフィルタを全て透明平坦化層101に、即ち同一平面上に形成した。

【0044】実施例2

アルカリ可溶性樹脂として、ステレンと無水マレイン酸との共重合体（モノマー成分モル比、4:6；分子量、800~5000）をエタノールで分解したポリマーを用いたこと以外は、実施例1と同様のカラーフィルタ材料（但し、アルカリ可溶性樹脂：ポジ感光剤=80:20w/w）を調整し、実施例1と同様の方法で、カラーフィルタを形成した。

【0045】実施例3

ポジ感光剤として、2、3、4、-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドとのエステル体を用いたこと以外は実施例1と同様のカラーフィルタ材料（但し、アルカリ可溶性樹脂：ポジ感光剤=70:30w/w）を調整し、実施例1と同様の方法でカラーフィルタを形成した。

【0046】実施例4

架橋剤として、部分メトキシメラミン0.8wt%を用いたこと以外は実施例1と同様のカラーフィルタ材料を調整し、実施例1と同様の方法でカラーフィルタを形成した。

【0047】実施例5

各色の色素剤として、それぞれ、シアンにはBronze Violet GL（野間化学）を7wt%、イエローにはLionol Yellow 1206（東洋インキ）を14wt%、マゼンタにはNo.616 Red（東洋インキ）を9wt%、グリーンにはFastogen Green S（大日本インキ）を5wt%、使用したこと以外は実施例1と同様のカラーフィルタ材料を調整し、実施例1と同様の方法でカラーフィルタを形成した。

【0048】実施例6

アルカリ可溶性樹脂である、ステレンと無水マレイン酸

との共重合体（モノマー成分モル比、4:6；分子量、800~5000）をエタノールで分解したポリマーと、ポジ感光剤である、2、3、4、-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドとのエステル体と、により構成されるポジ感光材料（アルカリ可溶性樹脂：ポジ感光剤=70:30w/w）に、架橋剤として部分メトキシメラミン0.8wt%を、各色の色素剤として、それぞれ、シアンにはBronze Violet GL（野間化学）を7wt%、イエローにはLionol Yellow 1206（東洋インキ）を14wt%、マゼンタにはNo.616 Red（東洋インキ）を9wt%、グリーンにはFastogen Green S（大日本インキ）を5wt%、分散させた各色のカラーフィルタ材料を調整した。なお、レジスト溶剤としては、1-アセトキシ-2-エトキシエタンを用いた。次いで、実施例1と同様の方法でカラーフィルタを形成した。

【0049】上記実施例においてはカラーフィルタ材料の塗布時に加温する必要が無い。また、膜厚に影響する合成樹脂の粘性等の品質のパラツキが小さく、更に粘性の温度依存性も小さいため、膜厚の制御が容易である。具体的には従来、膜厚の変動幅を0.05μm以内とするためには60±3℃という温度制御が必要であったのに対し、上記実施例においては室温（23±5℃）で可能となった。

【0050】ポジ感光剤を使用しているため現像時の膨潤がなく、解像性が向上した。具体的には、従来は2μm程度が限界であったパターン幅をサブミクロン程度まで縮小することが可能となった。また、パターンのエッジ部分が基板面に対して従来よりも垂直となった。即ち、パターンの切れがよくなった。

【0051】各色のカラーフィルタを同一平面上に形成することができるため、入射光の散乱やにじみが少なくなった。

【0052】各色ごとにフィルタを染色する必要がないため製造工程が短くなった。

【0053】パターンニング後のブリーチングによりポジ感光剤の余分な光吸収を除去しているため、本発明のカラーフィルタ材料を用いたカラーフィルタでも従来と同等のカラーフィルタの透明性を維持できた。また、加熱による着色性のない若しくは少ないマトリックスポリマーを使用しているため、その透明性に関する耐熱信頼性を従来と同等のレベルに維持することができた。

【0054】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のカラーフィルタは、カラーフィルタ材料の塗布時に加温する必要がない。更に、膜厚に影響する粘性等の品質のパラツキが少なく、その粘性の温度依存性も小さいため、膜厚の制御が容易である。また、現像時に膨潤が起きないた

め、解像性が向上する。更に、各色毎に染色する必要がないため、製造プロセスを簡略化することができる。更にまた、本発明のカラーフィルタ材料を用いたカラーフィルタでも透明性およびその透明性に関する耐熱信頼性を従来と同等のレベルに維持することができる。また、同一平面上に複色色のカラーフィルタを形成することが可能となったため入射光の散乱や色にじみがなくなる等の効果が得られる。

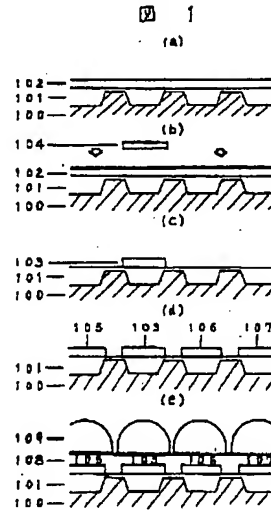
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるカラーフィルタの形成方法を示す素子断面図である。

【符号の説明】

100…固体撮像素子基板、101…透明平坦化層、102…フィルタ層、103…カラーフィルタ、104…マスク、105…カラーフィルタ、106…カラーフィルタ、107…カラーフィルタ、108…透明保護膜、109…マイクロレンズ。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 名手 和男
横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
(72)発明者 泉 章也
千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立製作所茂原工場内

(72)発明者 橋本 辰雄
千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立製作所茂原工場内
(72)発明者 中野 寿夫
千葉県茂原市早野3681番地 日立デバイスエンジニアリング株式会社
(72)発明者 磯田 高志
千葉県茂原市早野3681番地 日立デバイスエンジニアリング株式会社